

Trabajo Fin de Máster

Estudio de los contaminantes orgánicos presentes
en sedimentos de la Cuenca del Ebro. Validación de
un método de análisis.

Autor/a

Anael Pérez Machado

Director/a

Judith Sarasa Alonso

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2011

**ESTUDIO DE LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS
PRESENTES EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL EBRO.
VALIDACIÓN DE UN MÉTODO DE ANÁLISIS.
RESUMEN**

Algunos contaminantes orgánicos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), pesticidas y compuestos organoclorados son especialmente problemáticos en ecosistemas acuáticos como la Cuenca del Ebro. Muchos de ellos son persistentes en el medio ambiente y además bioacumulables.

La legislación actual, Directiva Marco del agua (Directiva 2000/60/CE) obliga los Estados Miembros de la U.E. a establecer estaciones de vigilancia para el control de la contaminación en el medio acuático causada por sustancias peligrosas, en agua, biota y sedimentos. En la Cuenca del Ebro, el control de las sustancias peligrosas lo desarrolla la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) a través de la Red de Control de Sustancias Peligrosas (RCSP). Tras la valoración de los resultados de los informes de la CHE (periodo 2005-2009) y otros autores, se determinó que las estaciones de la RCSP con mayores problemas de contaminación fueron, sobretodo la SP-6 Arga/Puente La Reina (PAHs y butilestaños), SP-3 Ebro/Ascó (Hexaclorobencenos, HCHs), SP-1 Gállego/Jabarrella (HCB), SP-9 Ebro/Tortosa (HCB, DDT), SP-8 Zadorra/Vitoria-Trespuentes (PAHs, nonilfenoles) y SP-18 Zadorra/Salvatierra (nonilfenoles). Es patente que existe una relación entre este tipo de contaminación con la proximidad de grandes ciudades o bien de zonas con actividad industrial.

Por otro lado, se ha realizado un estudio para la validación de un método completo de análisis de algunos de estos compuestos en sedimentos, incluyendo el proceso de preparación de muestra. Para el proceso de validación se desarrollaron ensayos de recuperaciones, exactitud y precisión, obteniéndose en todos los casos, datos no muy favorables con respecto a los objetivos de validación, que fijan en un 25% el error máximo permitido en exactitud y precisión. Se analizaron muestras en una matriz artificial (tierra de diatomeas) y en sedimentos reales y se compararon los resultados con la concentración real de la muestra. Destacan algunos PAHs en sedimentos que son válidos en algunas ocasiones en cuanto a exactitud: benzo(a)pireno, benzo(g,h,i)perileno, fluoranteno y benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno. En cambio en tierra de diatomeas los peores resultados en exactitud se dan con estos dos últimos compuestos. En el rango bajo ningún compuesto cumple, en cambio en el rango medio y alto siempre cumple el compuesto p,p'-DDE. Las mejores recuperaciones se obtienen con los derivados de DDT y drines. En cuanto a la precisión los mejores resultados se dan en drines, HCHs, hexa y pentaclorobenceno.

ESTUDIO DE LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL EBRO. VALIDACIÓN DE UN MÉTODO DE ANÁLISIS.

Tabla de contenido

1. Introducción	7
2. Estudio de los contaminantes orgánicos presentes en sedimentos en la Cuenca del Ebro.....	13
2.1. Estudios realizados por el área de Calidad de las Aguas de la CHE.....	13
2.2. Estudios realizados por otros autores.....	21
2.3. Interpretación de resultados.....	22
3. Validación de un método de análisis de contaminantes orgánicos en sedimentos	23
3.1. Introducción	23
3.2. Procedimiento experimental.....	23
3.2.1. <i>Reactivos</i>	23
3.2.2. <i>Material</i>	24
3.2.3. <i>Preparación de disoluciones y patrones</i>	24
3.2.4. <i>Equipos</i>	25
3.2.5. <i>Preparación de la muestra</i>	26
3.3. Proceso de validación.....	29
3.3.1. Estudio de la precisión del método completo.....	29
3.3.2. Estudio de la exactitud del método completo.....	30
4. Conclusiones.....	37
5. Bibliografía.....	39
ANEXO I. Estructuras moleculares de los compuestos estudiados	41
ANEXO II. Descripción de los equipos utilizados.....	45
ANEXO III. Tablas y gráficas de resultados de precisión y exactitud en sedimentos	53

1. INTRODUCCIÓN

La cuenca del Ebro, que recorre unos 928 km, es muy importante económicamente en el norte del país ya que en ella se encuentran muchas de las ciudades más importantes del norte, además de existir una gran actividad industrial. En los sedimentos de la Cuenca se encuentran presentes gran cantidad de compuestos orgánicos. Los principales compuestos contaminantes son los pesticidas organoclorados, los bifenilos policlorados (PCBs) y los compuestos aromáticos policíclicos (PAHs) procedentes, principalmente, de la actividad agrícola, industrial y de la quema de combustibles fósiles, respectivamente. En esta contaminación también influyen los diferentes afluentes de este río, así como las aguas residuales de los distintos municipios de su área de influencia. Las partes más contaminadas de la cuenca suelen ser las de mayor actividad industrial y aguas abajo de grandes núcleos urbanos.

Durante los años 60 y 70, se aplicaron pesticidas organoclorados para prevenir los daños producidos en cultivos por diferentes especies de insectos, hasta que su uso fue prohibido en 1976. Aun así persisten hoy en día en el medio ambiente. Los PCBs se usaron ampliamente en España como aislantes para equipos eléctricos debido a su gran estabilidad térmica, biológica y química, así como por su elevada constante dieléctrica, hasta que la U.E. restringió su uso en 1987. Sin embargo, debido a que son muy estables, persisten también hoy en día en el medio ambiente [2].

En cuanto a la legislación vigente relativa a la contaminación de sedimentos, la Directiva 2000/60/CE (del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas) establece que las concentraciones de compuestos incluidos en la Lista I y Lista II no deben aumentar significativamente con el tiempo, lo que se denomina principio básico de mejora continua [1]. Este seguimiento recae en la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) que debe controlar estas sustancias estableciendo puntos de control a lo largo de toda la cuenca en puntos problemáticos o donde se sospeche que pueda surgir este tipo de contaminación. Para su control, la CHE estableció la denominada Red de Control de Sustancias Peligrosas (RCSP). Los puntos de control de la RCSP de toda la cuenca se pueden ver en la Fig. 1.

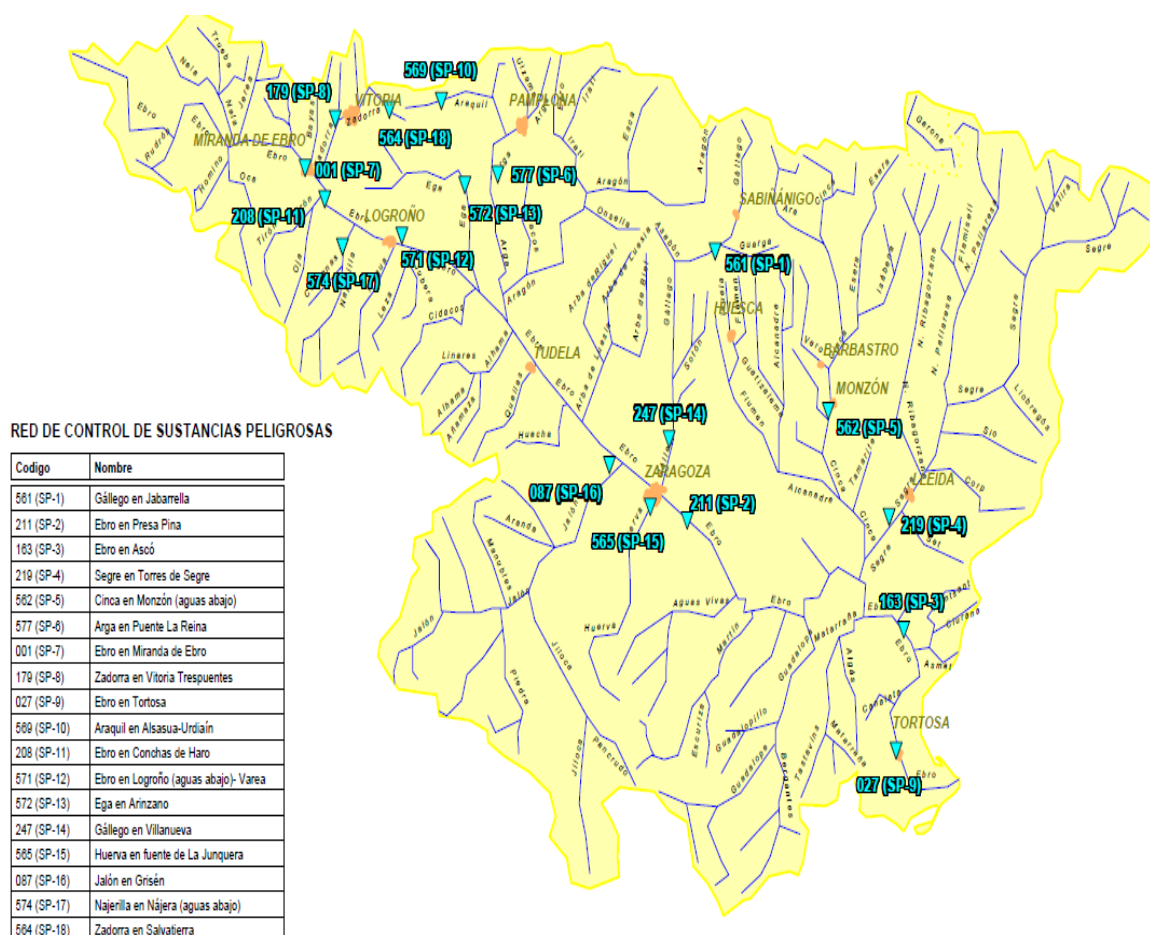


Figura 1. Ubicación de los puntos de control de la Red de Control de Sustancias Peligrosas.

En esta RCSP se controlan las sustancias de Lista I, y Lista II de Preferentes (Directiva 2006/11/CE y Decisión 2455/2001) [12][13], excepto la atrazina, simazina, metalocloro y terbutilazina que se controlan dentro de la Red de Plaguicidas de la CHE. La Decisión 2455/2001, por la que se aprueba la Lista de Sustancias Prioritarias (anexo X de la Directiva 2000/60), modificó la lista de sustancias afectadas en la Red de Control de Sustancias Peligrosas. Los cambios incluyeron el análisis de alquilfenoles en sedimentos, de pentaclorobenceno en sedimentos y peces, y pentaclorobenceno, diclorometano y PAHs en agua (www.chebro.es Informes de la RCSP). En la tabla 1 se especifican los compuestos de control, así como las matrices y las unidades de medida.

Tabla 1. Sustancias que se controlan en la Red de Control de Sustancias Peligrosas.

ESTACIONES SP-1 – SP-9						
Sustancias		Matriz			Unidad de medida	
		Agua	Sedimentos	Biota	Agua	Sed-Biota
Lista I	HCH	x	x	x	mg/L	µg/L
	DDTs y metabolitos	x	x	x		
	Aldrín	x	x	x		
	Endrín	x	x	x		
	Dieldrín	x	x	x		
	Isodrín	x	x	x		
	Hexaclorobenceno	x	x	x		
	Hexaclorobutadieno	x	x	x		
	TCB	x	x	x		
	Pentaclorofenol	x	x	x		
	Tetracloruro de carbono	x				
	Cloroformo	x				
	1,2-Dicloroetano	x				
	Tricloroetileno	x				
	Percloroetileno	x				
Lista II Preferentes	Benceno	x			µg/L	ng/g
	Clorobenceno	x				
	Diclorobenceno	x				
	Etilbenceno	x				
	Naftaleno	x	x			
	Tolueno	x				
	Tributilestaños	x	x	x		
	1,1,1-Tricloroetano	x				
	Xilenos	x				
Lista Prioritarias	Antraceno	x	x		µg/L	ng/g
	Benzo(a)pireno	x	x			
	Benzo(b)fluoranteno	x	x			
	Benzo(g,h,i)perileno	x	x			
	Benzo(k)fluoranteno	x	x			
	Fluoranteno	x	x			
	Indeno(1,2,3-cd)perileno	x	x			
	Diclorometano	x				
	Pentaclorobenceno	x	x	x		
	Nonilfenoles		x			ng/g
	4-nonilfenol		x			
	4-ter-Octilfenol		x			
	4-Octilfenol		x			

(1) La matriz se selecciona en función de las propiedades del compuesto, de forma que si éste es volátil no se analiza en sedimentos ni en peces.

(2) En negrita: compuestos pertenecientes a la Lista de Sustancias Prioritarias.

Debido a la necesidad de cumplir con el principio de mejora continua, se hace preciso establecer un método de análisis que garantice la cuantificación adecuada de los compuestos mediante la validación del mismo. Por ello, en este trabajo, realizado en el Laboratorio de Calidad de Aguas de la CHE gracias al convenio existente entre el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, se pretende validar un método de análisis de los principales contaminantes orgánicos en sedimentos. En este trabajo se han considerado dos grupos de contaminantes: los compuestos organoclorados y los PAHs.

Los compuestos organoclorados son tóxicos y peligrosos para los organismos acuáticos, además de bioacumulables y persistentes en el medio ambiente. En cuanto a los PAHs, se absorben por inhalación al respirar el aire que los contiene

(generalmente se encuentran adheridos a las partículas o al polvo). Otras vías pueden ser por ingestión o a través de la piel, pero éstas son más lentas. Los PAHs pueden entrar en todos los tejidos del cuerpo que contienen grasa y tienden a almacenarse principalmente en los riñones y el hígado. En general son cancerígenos o se sospecha que puedan serlo. En las tablas 2 y 3 se presentan los compuestos considerados en este estudio, junto con su posible origen [9] y efectos [10]. En el anexo I se muestran las estructuras moleculares de los compuestos.

Tabla 2. Nombres, origen, usos y peligrosidad de los compuestos organoclorados.

Organoclorados			
Abreviatura	Nombre	Origen y usos [9]	Peligrosidad [10]
1,3,5-TCB 1,2,3-TCB 1,2,4-TCB	Triclorobenceno	Producción de herbicidas. Herbicidas, desengrasantes, lubricantes,...	Bioacumulables. Tóxicos para organismos acuáticos. Irritantes
HCBD	Hexaclorobutadieno	Subproducto de fabricación de lubricantes y compuestos de goma. Recuperación de cloro	Tóxico, cancerígeno. Tóxico para org. acuáticos.
-	Pentaclorobenceno	Plaguicida y agente pirorretardante. Uso en fluidos dieléctricos.	Alteraciones hepáticas. Teratogénico. Persistente. Bioacumulativo. Tóxico para org. acuáticos.
HCB	Hexaclorobenceno	Subproducto en industrias químicas y metalúrgicas. Fungicida.	Cancerígeno, teratogénico. Persistente y bioacumulativo. Muy tóxico.
PCP	Pentaclorofenol	Agente protector de la madera. Biocida, fungicida.	Muy tóxico. Cancerígeno, teratogénico. Tóxico para org. acuáticos. Persistente y bioacumulativo.
a-HCH ó α-HCH b-HCH ó β-HCH c-HCH ó γ-HCH d-HCH ó δ-HCH	Hexacloroiciclohexano	Insecticidas.	Persistentes y bioacumulativos. Muy tóxicos
-	Aldrín	Insecticida. Animales y plantas lo metabolizan y transforman en dieldrín.	Persistentes, bioacumulables y altamente tóxicos.
-	Isodrín	Insecticida. Se degrada a endrín por acción microbiológica.	
-	Dieldrín	Insecticida	
-	Endrín	Pesticida	
o,p'-DDE p,p'-DDE p,p'-DDD		Metabolitos intermedios en la degradación de DDT. Pesticidas.	Persistentes, bioacumulables y altamente tóxicos. Neurotóxicos. Teratogénicos.
o,p'-DDT p,p'-DDT	1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)-etano	Pesticida	

Tabla 3. Nombres, origen, usos y peligrosidad de PAHs.

Nombre	Origen y usos [9]	Peligrosidad [10]
Naftaleno	Repulsivo de polillas (bolas de naftalina). Quema de maderas, materia orgánica y combustibles fósiles.	tóxico
Antraceno	Síntesis de colorantes. Quema de maderas, materia orgánica y combustibles fósiles.	
Fluoranteno	Quema de maderas, materia orgánica y combustibles fósiles. Producto natural de biosíntesis de plantas.	Muy tóxico en org. acuáticos
Benzo(b)fluoranteno Benzo(k)fluoranteno	Quema de maderas, materia orgánica o combustibles fósiles.	Muy tóxico en org. acuáticos
Benzo(a)pireno		Tóxico, cancerígeno, y peligroso para org. acuáticos
Indeno (1,2,3,c,d)pireno		
Benzo(g,h,i)perileno		

Dada la importancia de la presencia de estos contaminantes en sedimentos de la Cuenca del Ebro, en este trabajo también se ha realizado un estudio sobre su incidencia o abundancia a partir de Informes de la CHE y otros autores. Por tanto, los objetivos principales de este Trabajo Fin de Máster son:

1. Estudio de contaminantes orgánicos en la Cuenca del Ebro:
 - Recopilación de información bibliográfica sobre la presencia de contaminantes orgánicos en sedimentos de la Cuenca del Ebro.
 - Determinación de las zonas más contaminadas de la Cuenca e identificación de los principales contaminantes orgánicos encontrados en sedimentos.
 - Comprobación del cumplimiento del principio de mejora continua en la Cuenca que se aplica a sedimentos.
2. Validación de un método completo de determinación de contaminantes orgánicos en sedimentos:
 - Validación de un método completo de análisis de contaminantes orgánicos en sedimentos. Para ellos, se determinará la precisión y exactitud del método.
 - Análisis de muestras reales y sintéticas para comprobar la validez del método utilizado.
 - Evaluación del cumplimiento de la premisa del laboratorio de no superar el 25% de error tanto en precisión como en exactitud.

2. ESTUDIO DE LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN SEDIMENTOS EN LA CUENCA DEL EBRO.

La presencia de contaminantes orgánicos en sedimentos de la Cuenca del Ebro ha sido constatada tanto por estudios propios realizados por la CHE como por otros autores. A continuación se presentan y discuten los compuestos orgánicos contaminantes encontrados según estos estudios.

2.1. Estudios realizados por el área de Calidad de las Aguas de la CHE.

Los resultados son los correspondientes a los puntos de muestreo son los que se han especificado en la Fig.1 del capítulo anterior (1. Introducción) para los sedimentos durante el periodo 2005-2009. Estos resultados pertenecen a los informes de la Red de Control de Sustancias Peligrosas. Agua, sedimentos y biota (www.chebro.es). A continuación se presentan los compuestos orgánicos encontrados cada año en sedimentos.

AÑO 2005

En la campaña de 2005 se encontraron altas concentraciones de los contaminantes orgánicos especificados en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de la campaña de 2005 de Red de la Sustancias Peligrosas en sedimentos. Compuestos orgánicos con mayores concentraciones.

Sustancias Lista I	Estación	Concentración (ng/g)
HCB	SP-1 Jabarrella	11,3
	SP-3 Ascó	13,1
Sustancias Lista II	Estación	Concentración (ng/g)
Nonilfenoles	SP-18 Salvatierra	160
Butilestaños	SP-6 Puente de la Reina	473
	SP-15 Fuente de la Junquera	341
Benzo(a)pireno	SP-6 Puente de la Reina	843
Benzo(b)fluoranteno		734
Benzo(g,h,i)perileno		558
Fluoranteno		937
Indeno(1,2,3,c,d)pireno		1167

En la Figura 4 se muestran las concentraciones de suma mínima de PAHs de todas las estaciones controladas de la RCSP de 2005. Cabe destacar que las mayores concentraciones se sitúan en la estación SP-6 Puente La Reina (4733 ng/g). En el resto de puntos la concentración de PAHs es menor a 300 ng/g excepto para la estaciones SP-8, Zadorra en Vitoria-Trespuestas (921 ng/g), y SP-18, Zadorra en Salvatierra (355 ng/g).

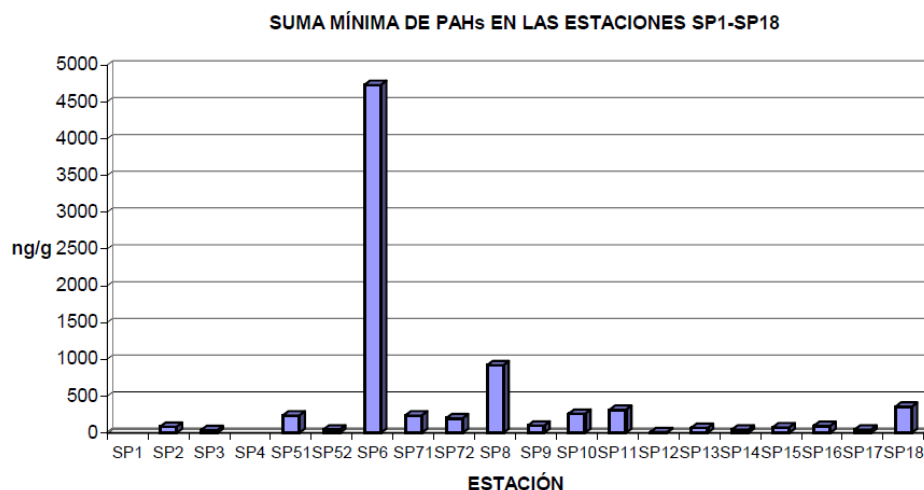


Figura 4. Concentración de la suma mínima de PAHs en los sedimentos de todas las estaciones de la red de control de sustancias peligrosas en 2005.

En general, para este año se puede destacar en sedimentos que las sustancias peligrosas orgánicas detectadas en concentraciones elevadas son: HCB, compuestos de butilestaño, nonilfenoles, fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3,c,d)pireno. La mayor concentración de HCB se encuentra en la estación SP-3 Ebro en Ascó. La concentración de PAHs en la estación SP-6 Arga en Puente de la Reina es muy superior a la encontrada en el resto de las estaciones.

AÑO 2006

En la Tabla 5 se muestran los principales contaminantes encontrados en el año 2006.

Tabla 5. Resultados de la campaña de 2006 de la Red de Sustancias Peligrosas en sedimentos. Compuestos orgánicos con mayores concentraciones.

Sustancias Lista I	Estación	Concentración (ng/g)
HCB	SP-1 Jabarrella	8
Sustancias Lista II	Estación	Concentración (ng/g)
Nonilfenoles	SP-6 Puente de la Reina	6700
	SP-8 Vitoria	25800
	SP-9 Tortosa	1400
	SP-15 Fuente de la Junquera	1700
	SP-18 Salvatierra	7400
Butilestaños	SP-6 Puente de la Reina	25841

En la Fig.5 se muestran las concentraciones de nonilfenoles en algunas de las estaciones de esta red.

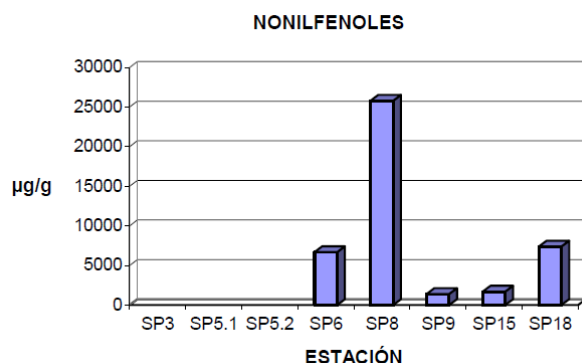


Figura 5. Concentración de nonilfenoles en sedimentos de algunas estaciones de la Red de control de Sustancias Peligrosas en 2006.

Cabe destacar que no se encontraron PAHs en altas concentraciones este año, así que no se incluyen en este apartado, aunque sí se detectaron. La máxima concentración de nonilfenoles se alcanza en la estación SP-8 Zadorra/Vitoria-Trespuentes, con 25800 ng/g. Esta concentración es muy superior a las alcanzadas por el resto de estaciones. Se puede resaltar también las concentraciones de las estaciones SP-6 Arga/Puente de la Reina (6700 ng/g) y SP-18 Zadorra/Salvatierra (7400 ng/g). El resto de estaciones no superan los 1500 ng/g.

En cuanto a las concentraciones de la suma mínima de butilestaños en todas las estaciones (Figura 6), los resultados reflejan que el valor más elevado se encuentra en la estación SP-6 Arga/Puente de la Reina (25841 ng/g), muy superior a la del resto de estaciones.

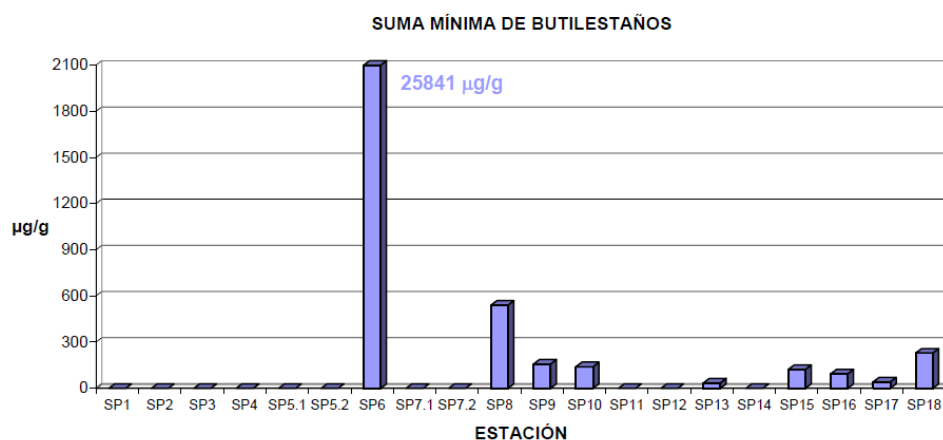


Figura 6. Suma mínima de butilestaños en sedimentos de las estaciones de la RCSP en 2006.

En resumen, en los sedimentos analizados en 2006 las sustancias peligrosas orgánicas detectadas en altas concentraciones son: HCB, compuestos de butilestaño y nonilfenoles. La mayor concentración de HCB se encuentra en la estación SP-1 Gállego/Jabarrella. La concentración de nonilfenoles en la estación SP-8 Zadorra/Vitoria-Trespuentes es especialmente alta en comparación con el resto de estaciones. La concentración de butilestaños en la estación SP-6 Arga/Puente la Reina es muy elevada.

AÑO 2007

En la tabla 6 se muestran los resultados de la campaña de 2007 en sedimentos.

Tabla 6. Resultados de la campaña de 2007 de la Red de Sustancias Peligrosas en sedimentos. Compuestos orgánicos con mayores concentraciones.

Sustancias Lista I	Estación	Concentración (ng/g)
HCB	SP-7 Ebro/Miranda	6
	SP-9 Ebro/Tortosa	12
Sustancias Lista II	Estación	Concentración (ng/g)
Nonilfenoles	SP-8 Zadorra/Vitoria	720
	SP-15 Huerva/Fte. Junquera	1170
	SP-18 Zadorra/Salvatierra	2680
Fluoranteno	SP-6 Arga/Pte. La Reina	527
	SP-8 Zadorra/Vitoria	1570
Benzo(b)pireno	SP-8 Zadorra/Vitoria	752

En la Fig. 7 se representa la concentración de nonilfenoles en algunas estaciones de control. La máxima concentración de nonilfenoles se alcanza en la estación SP-18 Zadorra/Salvatierra con 2680 ng/g. Son destacables, además, los valores de las estaciones SP-8 Zadorra/Vitoria-Trespuentes con 720 ng/g y SP-15 Huerva/Zaragoza-Fte. La Junquera con 1170 ng/g. En el resto de concentraciones los valores no son altos y no superan el límite de cuantificación del método.

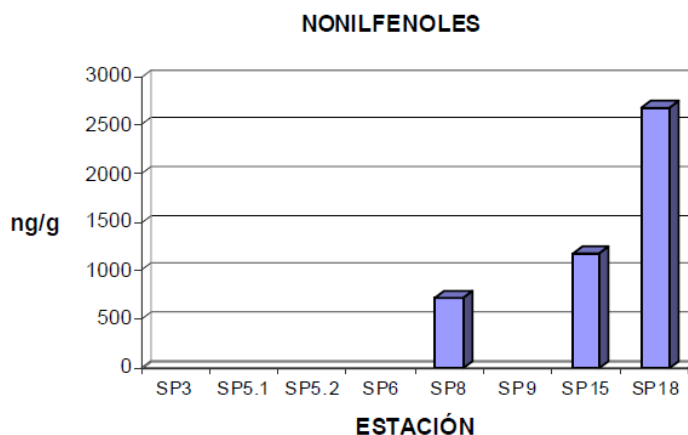


Figura 7. Concentración de nonilfenoles en sedimentos en algunas estaciones en 2007.

En cuanto a los PAHs, los resultados (Fig. 8) muestran que las mayores concentraciones de PAHs se detectaron en las estaciones SP-8 Zadorra/Vitoria-Trespuentes con 3830 ng/g. Además, la estación SP-6 Arga/Puente La Reina también registra una alta concentración, correspondiente a 1477 ng/g. Además en estas dos estaciones se han encontrado concentraciones elevadas de fluoranteno y benzo(b)pireno. En el resto de estaciones las concentraciones no superan los 500 ng/g.

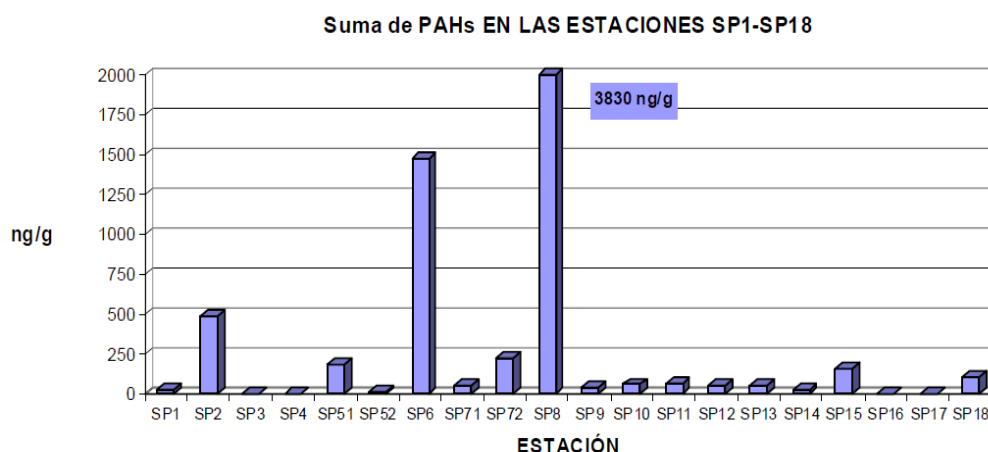


Figura 8. Concentración de PAHs en sedimentos de todas las estaciones de la RCSP en 2007.

AÑO 2008

Los resultados del año 2008 muestran que los principales contaminantes orgánicos encontrados en sedimentos son DDT y PAHs (Tabla 7).

Tabla 7. Resultados de la campaña de 2008 de Red de Sustancias Peligrosas en sedimentos. Compuestos orgánicos con mayores concentraciones.

Sustancias Lista I	Estación	Concentración (ng/g)
p,p'-DDT	SP-9 Ebro/Tortosa	201
DDT total		468
Sustancias Prioritarias	Estación	Concentración
Benzo(a)pireno	SP-6 Arga/Pte. La Reina	287
Benzo(b)fluoranteno		272
Benzo(g,h,i)perileno		229
Benzo(k)fluoranteno		165

En la gráfica de la Fig. 9 se muestra la suma de PAHs y fluoranteno en todas las estaciones de RCSP. La estación con mayor concentración de PAHs y de fluoranteno es la SP-6 Arga/Puerto La Reina con 1219 ng/g. En el resto de estaciones, las concentraciones no superan los 250 ng/g, incluso en muchos casos la concentración está por debajo del límite de cuantificación.

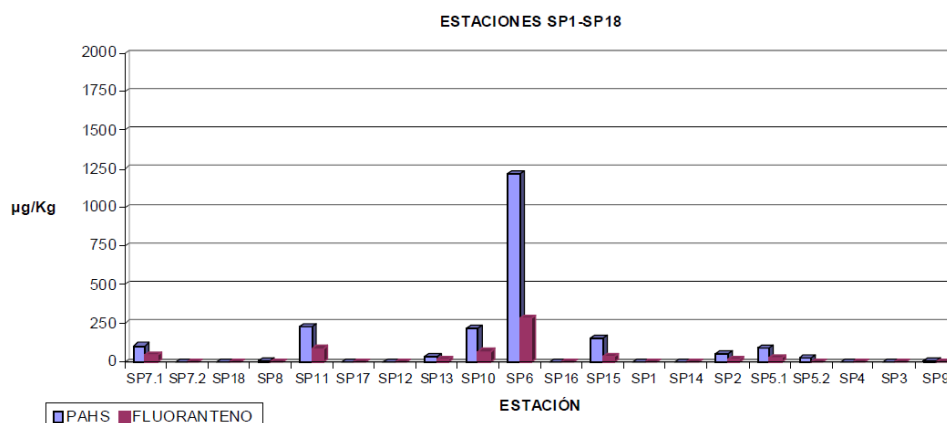


Figura 9. Concentración de PAHs y de fluoranteno en sedimentos de las estaciones de la Red de Control de Sustancias Peligrosas (RCSP) en 2008.

Cabe destacar que en este año se detectaron las siguientes sustancias orgánicas peligrosas en concentraciones elevadas: DDTs (sólo en SP-9 Ebro/Tortosa),

benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno y benzo(k)fluoranteno. Sólo se detectaron DDTs en la estación SP-9 Ebro/Tortosa. La concentración de la suma de PAHs es muy elevada en la estación SP-6 Arga/Puente La Reina. No se detectaron HCHs, HCB, hexaclorobutadieno o drines en ninguna estación de la red, salvo el PCB se detectó solamente en una.

AÑO 2009

Los resultados del año 2009 muestran los principales contaminantes orgánicos detectados (Tabla 8).

Tabla 8. Resultados de la campaña de 2009 de Red de Sustancias Peligrosas en sedimentos. Compuestos orgánicos con mayores concentraciones

Sustancias Prioritarias	Estación	Concentración (ng/g)
p,p'-DDT	SP-9 Ebro/Tortosa	117
DDT total		231
PAHs	SP-6 Arga/Pte.La Reina	365
Fluoranteno		131

En la figura 10 se muestran las concentraciones de la suma de PAHs en las estaciones de la RCSP. Los resultados muestran que la mayor concentración de PAHs y de fluoranteno se detecta en la estación SP-6 Arga/Puente La Reina con 365 ng/g y 131 ng/g, respectivamente. En el resto de estaciones los niveles no superaron los 210 ng/g, y en la mayoría de ellas las concentraciones no llegan al límite de cuantificación.

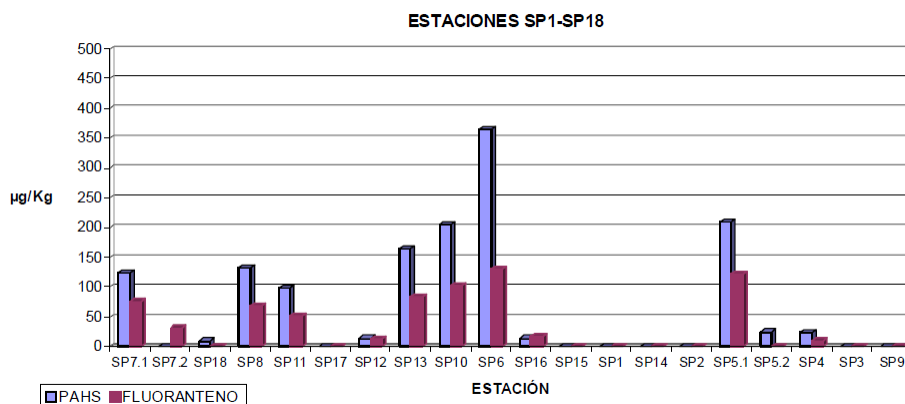


Figura 10. Concentración de PAHs y fluoranteno en sedimentos de la RCSP en 2009.

Destaca este año que a altas concentraciones, sólo se detectaron DDTs como sustancias peligrosas. Los DDTs se detectaron en dos estaciones, en SP-9 Ebro/Tortosa y en la SP-5.1 Cinca/Monzón. La concentración de la suma de PAHs es muy elevada en la estación SP-6 Arga/Puente La Reina. No se detectaron HCHs, HCB, hexaclorobutadieno, drines ni PCB en ninguna estación de la red.

INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS PARA EL PERIODO 2005-2009

En la Tabla 9 se presenta un resumen del periodo 2005-2009 de los compuestos orgánicos contaminantes detectados a altas concentraciones en sedimentos y las estaciones de control donde se han dado esas concentraciones.

Tabla 9. Resumen datos del periodo 2005-2009 de las sustancias peligrosas de la RCSP de la CHE en sedimentos.

Año	Compuestos a altas concentraciones	Conc. (ng/g)	Estación de control más afectada
2005	Suma mín.PAHs	4733	SP-6 Pte La Reina
	HCB	13,1	SP-3 Ebro/Ascó
	Butilestaños	473	SP-6 Pte La Reina
2006	Nonilfenoles	6700	SP-6 Pte La Reina
		25800	SP-8 Zadorra/Vitoria-Trespuentes
	HCB	8	SP-1 Gállego/Jabarrella
2007	Butilestaños	25841	SP-6 Pte La Reina
	HCB	12	SP-9 Ebro/Tortosa
	Nonilfenoles	2680	SP-18 Zadorra/Salvatierra
	Fluoranteno	1570	SP-8 Zadorra/Vitoria-Trespuentes
	PAHs	3830	SP-8 Zadorra/Vitoria-Trespuentes
2008		1477	SP-6 Pte La Reina
	DDTs	468	SP-9 Ebro/Tortosa
	PAHs	1219	SP-6 Pte La Reina
2009	DDTs	231	SP-9 Ebro/Tortosa
	PAHs	365	SP-6 Pte La Reina

La estación más contaminada es la SP-6 Puente La Reina, tanto por PAHs durante todo el periodo, como por butilestaños y nonilfenoles en años puntuales. La aparición de HCB y nonilfenoles a altas concentraciones es constante hasta el 2007. Después de este año, las mayores concentraciones se refieren a DDTs, que hasta 2008 no son destacables, y PAHs. Destacar que la contaminación más frecuente es la de PAHs en todo este periodo.

Para evaluar el cumplimiento del principio de mejora continua, se analizan en la Tabla 10 en la que se resumen las concentraciones alcanzadas por las distintas familias de compuestos en estaciones seleccionadas durante el periodo 2005-2009. Los casos en que no se especifica la concentración de algún compuesto son debidos a la falta de esos datos en el informe de la RCSP.

Tabla 10. Resumen de los datos del periodo 2005-2009 de las sustancias peligrosas de la RCSP de la CHE en sedimentos, clasificando por familias de compuestos y estaciones.

Familia	Compuesto/s	Estación	Año	Concentración (ng/g)	Cumplimiento ppio mejora continua
Organoclorados	DDTs totales	SP-9 Ebro/Tortosa	2005	0	No, la conc. aumenta hasta 2008 y luego disminuye.
			2006	42	
			2007	166	
			2008	468	
			2009	231	
	HCB	SP-1 Jabarrella	2005	11,3	Sí
			2006	8	
			2007	<1	
			2008	<10	
			2009	<10	
		SP-3 Ebro/Ascó	2005	13,1	Sí
			2006	<2	
			2007	<1	
			2008	<10	
			2009	<10	

Tabla 10. Continuación. Resumen de los datos del periodo 2005-2009 de las sustancias peligrosas de la RCSP de la CHE en sedimentos, clasificados por familias de compuestos y estaciones.

Familia	Compuesto/s	Estación	Año	Conc. (ng/g)	Cumplimiento ppio mejora continua
PAHs	Suma mínima PAHs	SP-6 Arga/Pte. La Reina	2005	4733	Sí
			2006	-	
			2007	1477	
			2008	1219	
			2009	365	
	Benzo(a)pireno		2005	843	Sí, salvo en 2007 que aumenta la concentración.
			2006	210	
			2007	367	
			2008	287	
			2009	82	
	Benzo(b)fluoranteno		2005	734	Sí, salvo en 2007 que aumenta la concentración
			2006	180	
			2007	752	
			2008	272	
			2009	122	
	Benzo(g,h,i)perileno		2005	558	Sí, salvo en 2007 que aumenta la concentración
			2006	78	
			2007	296	
			2008	229	
			2009	53	
	Fluoranteno		2005	937	Sí, salvo en 2007 que aumenta la concentración
			2006	290	
			2007	527	
			2008	286	
2009		131			
Indeno(1,2,3,c,d)pireno	2005	1167	Sí, salvo en 2007 que aumenta la concentración		
	2006	110			
	2007	204			
	2008	266			
	2009	60			
Nonilfenoles	Nonilfenoles totales	SP-8 Vitoria	2005	2	En 2006 aumenta la concentración considerablemente. Después se cumple.
			2006	25800	
			2007	720	
			2008	-	
			2009	-	
		SP-18 Salvatierra	2005	160	En 2006 aumenta la concentración considerablemente. Después se cumple.
			2006	7400	
			2007	2680	
			2008	-	
			2009	-	
Butilestaños	Butilestaños totales	SP-6 Arga/Pte.La Reina	2005	473	En 2006 aumenta la concentración considerablemente. Después se cumple.
			2006	25841	
			2007	2500	
			2008	-	
			2009	-	
		SP-15 Fte. La Junquera	2005	336	Sí
			2006	122	
			2007	93	
			2008	-	
			2009	-	

Se puede ver cómo los DDTs no cumplen el principio de mejora continua en la estación SP-9 Ebro/Tortosa. Los HCB sí cumplen en las dos estaciones comparadas. En cuanto a los PAHs, se cumple el principio salvo en el año 2007 pero la suma mínima de PAHs sí cumple todos los años en la estación SP-6. En cuanto a los nonilfenoles, en las dos estaciones, SP-8 y SP-18, hay un despunte en el año 2006 con concentraciones de 25800 y 7400 ng/g, respectivamente. También se aprecia un aumento notable en la concentración de butilestaños de hasta 25841 ng/g, en la estación SP-6 en 2006.

2.2. Estudios realizados por otros autores.

En un estudio realizado por *M.A. Fernández* y colaboradores en 1995-1996 sobre la presencia de insecticidas organoclorados y PCBs en las aguas y sedimentos del Ebro centrándose de 13 puntos del río Ebro (Fig.11), se encontró que en todas las muestras de sedimentos estaban presentes dieldrín, lindano, PCBs, p,p'DDE y p,p'-DDT [2]. En cuanto a los sedimentos, se encontraron concentraciones más altas de estos contaminantes en el punto de muestreo aguas abajo de Flix. El aldrín estaba presente en un 46% de las muestras de sedimentos. Con todo ellos concluyeron que la afinidad de los sedimentos por estos contaminantes, agrupándolos por afinidad estructural, decrecía de esta forma: PCBs> organoclorados>PAHs.

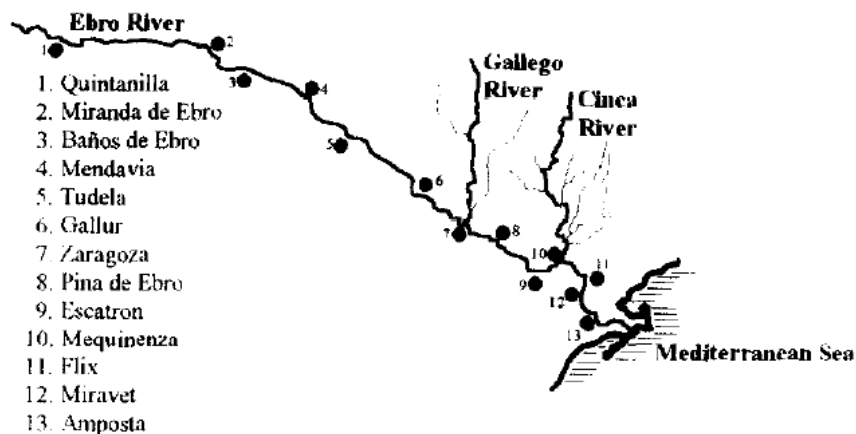


Figura 11. Área de estudio y puntos de muestreo de *Fernández et al* (1998).

En cuanto a la relación de la contaminación con la situación de los puntos de muestreo, la tendencia es a aumentar aguas abajo. En cuanto a PCBs y algunos pesticidas también se encuentran mayores concentraciones en ciertos tributarios del Ebro como el río Cinca, seguramente debido a la localización de una planta de fabricación de dicofol y otra de PCBs, la cual cerró en 1987, en el entorno de este río. En cuanto a los altos niveles de contaminación de Flix, es probablemente debido a la cercanía de un complejo de industrias químicas.

En el 2006, en otro estudio más reciente, *Terrado et al.* organizaron la abundancia de los siguientes compuestos en sedimentos en la cuenca del Ebro y según este orden: DDTs> PAHs (especialmente fluoranteno)>HCB>resto de compuestos. En años anteriores (2003), la presencia de DDTs en sedimentos fue más importante, en especial en el río Cinca en Monzón, Ebro en Ascó y Ebro en Tortosa. El fluoranteno (FLU) es el hidrocarburo más frecuentemente detectado en sedimentos, especialmente en la parte alta del río Ebro.

En las muestras de sedimentos, los resultados de este estudio revelan una importante contaminación de PAHs (excepto del naftaleno que es muy volátil) en la cuenca, especialmente en la parte alta del Ebro, principalmente en: río Arga en Puente

de la Reina (Navarra), Ebro en Miranda de Ebro (Burgos), y río Zadorra en Villodas (Álava). Todas ellas son zonas de alta actividad industrial y cercanas a las ciudades de Vitoria y Pamplona. La contaminación por pesticidas (DDTs y HCB), en cambio afecta más a la parte baja del Ebro. En el río Cinca, aguas abajo de Monzón, se detectó una importante contaminación por pesticidas en 1997. En esta área se concentran 3 principales industrias: la industria electroquímica Erkimia en Flix, la papelera de Levante en Tortosa y una factoría en Móra d'Ebre. En cuanto al naftaleno, las mayores concentraciones se observan en Euskadi. Así como en Aragón, río Gállego en Jabarrella en el año 2001, en la Presa de Pina en el 2002, en el Ebro en Ascó en 1996.

2.3. Interpretación de resultados.

A continuación se presenta una tabla resumen (Tabla 11) de la información facilitada en este apartado tanto por los informes de RCSP de la CHE y otros estudios.

Tabla 11. Tabla resumen de los contaminantes orgánicos presentes en la Cuenca del Ebro de acuerdo con datos históricos de la CHE del periodo 2005-2009 y otros estudios.

TABLA RESUMEN CHE + OTROS ESTUDIOS			
Contaminantes más importantes encontrados	Punto	Conc. máximas(ng/g)	Referencia
PAHs	SP-6 Pte La Reina	4733-365	CHE(2009-2005)
HCB	SP-3 Ebro/Ascó SP-1 Gállego/Jabarrella SP-9 Ebro/Tortosa	13,1-8	CHE(2005-2007)
Butilestaños	SP-6 Pte La Reina	25841-25800	CHE(2005,2006)
Nonilfenoles	SP-6 Pte La Reina SP-8 Zadorra/Vitoria-Trespuestas SP-18 Zad./Salvatierra	25800-2680	CHE(2006,2007)
DDTs	SP-9 Ebro/Tortosa	468-231	CHE(2008,2009)
Drines, PCBs, DDTs, PAHs	Aguas abajo, Flix y río Cinca	-	M.A. Fernández et al.(1998)
DDTs PAHs HCB	-Cinca/Monzón, Ebro/ Ascó, Ebro/Tortosa - Arga/Pte La Reina - Cinca/Monzón, Ebro/ Ascó, Ebro/Tortosa	-	M. Terrado et al.(2006)
DDTs, PCBs, HCB, PAHs, pesticidas	Mar Mediterráneo	-	A.I. Gómez-Gutiérrez, et al.(2006)

Se puede decir que en la Cuenca del Ebro existe una contaminación debida a compuestos orgánicos, especialmente por PAHs en Flix, el río Cinca y en el río Arga en Puente La Reina, pero los valores de concentración han disminuido conforme pasan los años, al igual que pasa con HCB, nonilfenoles y DDT. Los butilestaños afectaron especialmente al punto Arga/Pte. La Reina durante 2005-2006 pero luego fueron mucho menos importantes. Este punto es el que parece más afectado por este tipo de contaminación en toda la cuenca, apareciendo en él concentraciones muy altas de PAHs, nonilfenoles, butilestaños, etc. Esta contaminación no sólo afecta a la cuenca del río Ebro, sino que se traslada el problema al Mar Mediterráneo al desembocar el río en el mismo. Otro río especialmente contaminado además del Arga es el río Cinca, detectándose altas concentraciones de HCB en él, por ejemplo. Finalmente, es destacable que las zonas más contaminadas por compuestos orgánicos de origen antropogénico son zonas cercanas a complejos industriales o bien a grandes ciudades.

3. VALIDACIÓN DE UN MÉTODO DE ANÁLISIS DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN SEDIMENTOS.

La validación de un método es la confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos para una utilización o aplicación específica prevista. La validación es importante para poder confiar en los resultados que proporcionan un cierto laboratorio o un cierto método específico.

El método que se va a validar en este trabajo es el método de análisis de contaminantes orgánicos en sedimentos y está basado en los siguientes métodos EPA (Environmental Protection Agency):

- Extracción ASE: EPA Method 3545 Pressurized Fluid Extraction (PFE) (EPA, 1996)
- Purificación con columna GPC: EPA Method 3640A Gel-Permeation Cleanup. (EPA, 1994)
- CG/MS: EPA Method 8081. Organochlorine pesticides by gas chromatography. (EPA, 2000)
- Clean-up de florisil: EPA Method 3620B, Florisil Clean-up. Rev.2. (EPA, 1996)

3.1. Objetivos

Los objetivos de esta validación son los siguientes:

- Estudio de la precisión del método completo.
- Estudio de la exactitud del método completo.

3.2. Procedimiento experimental

A continuación se describe el procedimiento experimental realizado, así como los reactivos y equipos utilizados.

3.2.1. Reactivos

- Hexano (99%, SDS), diclorometano (Panreac), acetona (SDS): grado HPLC.
- Mix de patrones de PAHs de 100 ppm en hexano.
- Patrones individuales de organoclorados de 2000 ppm en diclorometano (Dr. Ehrenstorfer)
 - Disolución "surrogate": de organoclorados 100 ng/μL en acetona (Dr. Ehrenstorfer) y de PAHs 2000 μg/mL en cloruro de metileno (Supelco). Esta disolución se añade a la muestra al principio del proceso para calcular las recuperaciones obtenidas después de todo el proceso de preparación de muestra.
 - Disolución A de 10mL de 10 ppm de semivolátiles y organoclorados en diclorometano, preparada a partir del mix de patrones de PAHs de 100 ppm (Supelco) y de los patrones individuales de organoclorados de 2000 ppm (Dr. Ehrenstorfer).
 - Disolución B de 4 ppm de semivolátiles en diclorometano, preparada a partir de la Disolución A.
 - Disolución C de 400 ppb, preparada a partir de la Disolución B.
 - Cobre en polvo para análisis (Merck)
 - Patrón interno antraceno-D10 de 20 mg/L procedente de Antraceno-D10 en cloruro de metileno al 99,5% de pureza de 2000 ppm (Supelco).

- Florisil (Supelco)
- Sulfato de sodio para análisis, 99% pureza (Merck)
- HCl (conc) (Prolabo)
- Lana de vidrio (Panreac)

3.2.2. Material

Para la preparación de disoluciones patrón y surrogate se necesita:

- Jeringa de vidrio de 1 mL
- Jeringa de vidrio de 10 µL
- Matraces aforados de 10 mL.
-

Las disoluciones se conservan en un frigorífico a 4°C. Cada disolución tiene una duración de 6 meses desde su preparación.

3.2.3. Preparación de disoluciones y patrones

A continuación se muestran los compuestos orgánicos semivolátiles (SVOCs) a validar, divididos en organoclorados y PAHs (Tabla 12):

Tabla 12. SVOCs a validar: compuestos organoclorados y PAHs.

SVOCs			
Organoclorados			PAHs
1,3,5-triclorobenceno (1,3,5-TCB)	Hexaclorobutadieno	Pentaclorofenol	Naftaleno
1,2,3-triclorobenceno (1,2,3-TCB)	Pentaclorobenceno	a-hexaclorociclohexano (a-HCH)	Antraceno
1,2,4-triclorobenceno (1,2,4-TCB)	Hexaclorobenceno	b-hexaclorociclohexano (b-HCH)	Fluoranteno
c-hexaclorociclohexano (c-HCH)	d-hexaclorociclohexano (d-HCH)	Aldrín	Benzo(b)fluoranteno
Isodrín	Dieldrín	Endrín	Benzo(k)fluoranteno
o,p'-DDE	p,p'-DDE	pp'-DDD	Benzo(a)pireno
o,p'-DDT	p,p'-DDT		Indeno(1,2,3,c,d)pireno
			Benzo (ghi) perileno

DISOLUCIÓN A

La disolución patrón A contiene 10 ppm de todos los SVOCs a validar en 10 mL. La disolución A se prepara a partir de varios patrones, uno de ellos es un patrón mix de estos PAHs y el resto son patrones individuales de cada organoclorado.

Los PAHs vienen en un mix patrón comercial de 100 ppm de todos ellos. Se añade 1 mL de este patrón para preparar la disolución A.

De los organoclorados se miden 50 µL de cada patrón individual de 2000 ppm, excepto del patrón de pentaclorofenol que se añade una cantidad diez veces mayor, es decir, 500 µL.

Una vez añadidos los patrones de organoclorados y el de PAHs se procede al enrase en un matraz aforado de 10 mL con diclorometano. Se guarda esta disolución en un vial ámbar con septum y se etiqueta.

DISOLUCIÓN B

Preparación disolución B de 4 ppm en 10 mL se prepara a partir de la Disolución A. Se midieron con una jeringa de vidrio 4 mL de la disolución A (10 ppm) y se enrasaron con diclorometano en un matraz aforado de 10 mL. Se guarda en un vial ámbar con septum y se etiqueta.

DISOLUCIÓN C

La disolución C de 400 ppb en 10 mL se prepara a partir de la Disolución B: Se midió 1 mL de disolución B (4ppm) con una jeringa de vidrio y se enrasó con diclorometano en un matraz aforado de 10 mL. Se guarda esta disolución en un vial ámbar con septum y se etiqueta.

DISOLUCIÓN SURROGATE

La disolución surrogate contiene 400 ppb de PAHs y organoclorados en diclorometano. Se añaden 2 mL de cada disolución surrogate individual de 10 ppm, tanto de cada PAH como de cada compuesto organoclorado, y se enrasa en un matraz de 50 mL con diclorometano. Se guarda esta disolución en un vial ámbar con septum y se etiqueta. Las disoluciones surrogates individuales disponibles corresponden a los siguientes compuestos: 1,3,5-TCB-D3, c-HCH-D13, p,p'-DDT-D8, benzo(a)pireno-D12, benzo(g,h,i)perileno-D12.

DISOLUCIÓN DE PATRÓN INTERNO

Se prepara una disolución de Antraceno-D10 de 20 ppm en isooctano. Se añade 1 mL de la disolución de antraceno-D10 (Supelco, 2000 ppm en cloruro de metileno) y se enrasa en un matraz de 100 mL con isooctano.

3.2.4. Equipos

- a) Equipo de extracción acelerada con disolvente: ASE 100 Accelerated Solvent Extractor, DIONEX (con corriente de nitrógeno).

La extracción acelerada con disolvente consiste en el uso de altas temperaturas y presiones para extraer con un disolvente o mezcla de ellos, el /los compuesto/s de interés. En este caso la extracción se lleva a cabo con una mezcla de acetona/diclorometano a partes iguales. En el Anexo II se describe detalladamente el funcionamiento del equipo.

- b) Equipo concentrador de muestras.

Se utiliza para ello un equipo Turbo Vap Zymark, modelo 46372/A (Anexo II).

Este equipo concentra las muestras con ayuda de un baño de agua al que se le regula la temperatura, y una corriente de N₂. Las muestras se introducen en un tubo Zymark que en el fondo tiene una parte más estrecha de, aproximadamente, 1 mL hasta donde se concentra la muestra. Se programa la temperatura a 1°C menor que el punto de ebullición del disolvente.

- c) Balanza de precisión Mettler Toledo, modelo AB 104.

- d) Granatario, Mettler Toledo, modelo PB3001-S.

e) Estufa, modelo Selecta 202.

f) Baño de ultrasonidos, modelo Ultrasonik 28X (NEY).

g) Equipo GPC, Sistema clean-up, bomba Gilson, modelo 307.

La finalidad de esta etapa es eliminar impurezas y sobretodo, grasas. La GPC (Gel Permeation Chromatography) es un tipo de cromatografía de exclusión molecular que separa compuestos en base a su tamaño, en este caso eliminando sobretodo grasas que tienen un alto peso molecular. Para más información consultar el Anexo II.

h) Equipo de análisis CG/MS.

Se ha utilizado un cromatógrafo de gases GC System 7890 A Agilent Technologies, MS de cuadrupolo, modelo: 5975C inerte, XL MSD with Tr.

La CG (Cromatografía de gases) se basa en la distribución de los compuestos entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte. La identificación y cuantificación de los compuestos se realiza mediante una espectrometría de masas. Para más información consultar el Anexo II.

3.2.5. Preparación de la muestra.

A continuación se muestra en la Figura 12 el diagrama del proceso experimental para preparar la muestra hasta su análisis por CG/MS.

En el proceso de validación se han utilizado dos tipos de muestras: tierra de diatomeas DIONEX, que se utilizan como muestra libre de contaminantes, y sedimentos reales, los cuales tienen unos compuestos determinados, mayoritariamente PAHs. Siempre se realizan dos réplicas de cada muestra.

- Tierra de diatomeas DIONEX: se pesan 20 g exactos. Se introducen en la célula de extracción del ASE y se añade 1 mL de disolución surrogate y la cantidad necesaria de los patrones correspondientes a la concentración final que se quiere obtener. En la tabla 13 se muestran las cantidades a añadir de cada disolución patrón para preparar los extractos de la concentración que se desee, de los tres rangos de concentración, en tierra de diatomeas:

Tabla 13. Cantidades necesarias de las distintas disoluciones patrón para preparar muestras de determinadas concentraciones en ng/g.

Concentración (ng/g)	Disolución B 4ppm	Disolución C 400ppb
5		250 µL
10	100 µL	500 µL
20	350 µL	1 mL
50	250 µL	
70	350 µL	
100	500 µL	

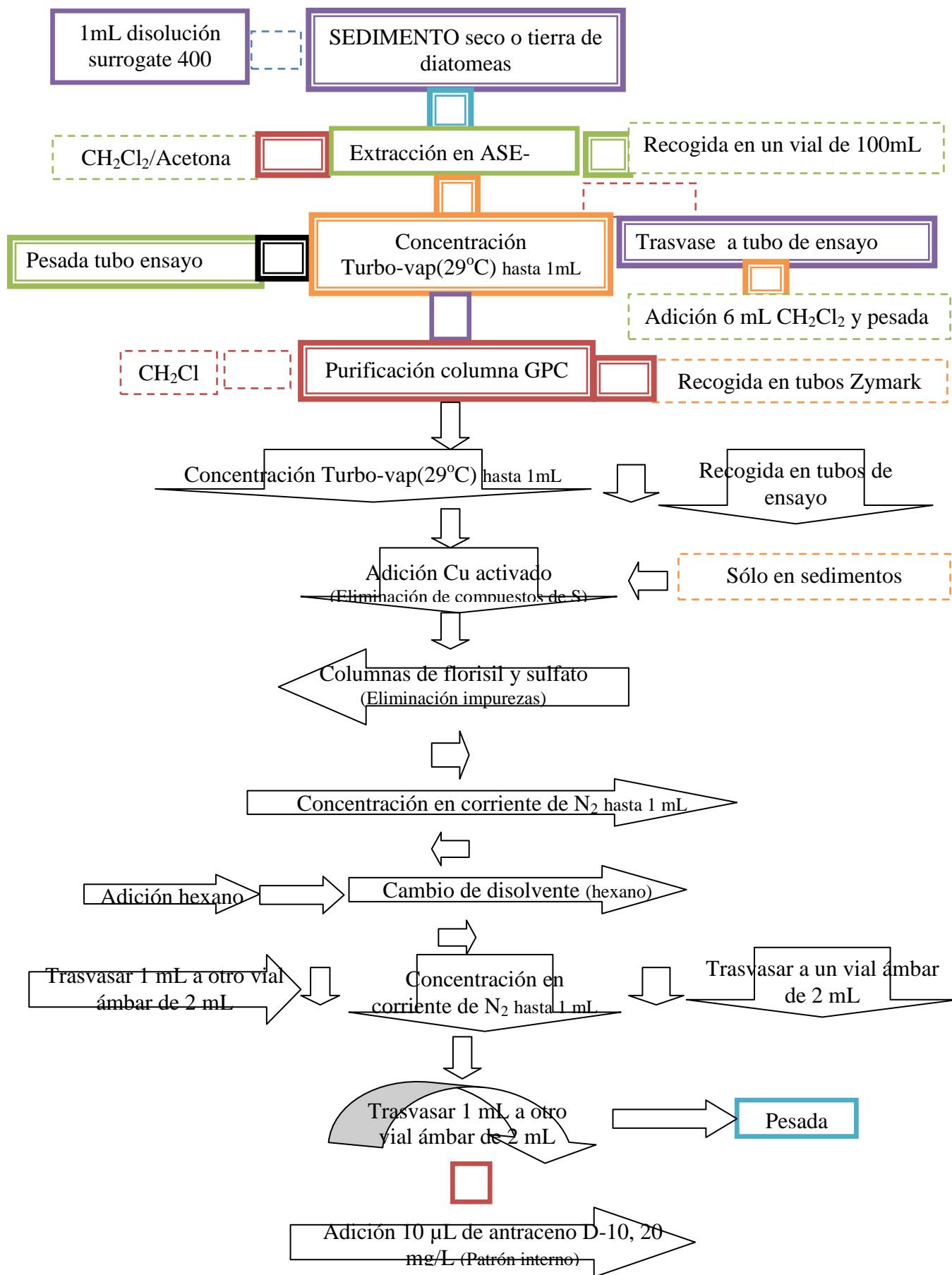


Figura 12. Diagrama del proceso experimental de preparación de muestras.

A cada réplica se le llamará: RT_X(nº), siendo RT (recuperación en tierra de diatomeas), X (la concentración en ng/g) y nº (el número de réplicas: 1,2,...)

- Sedimentos: se secan, se calcula su humedad. Se centrifuga. Se pesa exactamente la cantidad de sedimento seco que se necesite. Se añade 1 mL de la disolución surrogate.

Una vez hecho esto, bien con sedimento o tierra de diatomeas se procede a la Extracción Acelerada con Disolvente (ASE), para lo cual se preparan las células de extracción con dos filtros de celulosa y se introduce la muestra. La extracción de cada muestra dura unos 15 min y se realiza con una mezcla diclorometano/acetona 1:1. Se traspara el contenido de los viales de extracción a tubos Zymark, y se introducen en el Turbo Vap a 28°C, para concentrar hasta que el extracto se concentre hasta 1 mL aproximadamente. El siguiente paso consiste en la purificación en la GPC para lo cual se trasvasa el extracto del tubo Zymark a un tubo de ensayo vacío, previamente pesado (arrastrando con unos 6 mL de diclorometano). Se vuelve a pesar el tubo, pero esta vez lleno. Posteriormente esto servirá para calcular el factor de cálculo del extracto. A continuación se inyecta en la columna. Este paso dura 45 min para cada réplica. El flujo de disolvente (diclorometano) es de 1,5mL/min. Una vez hecha la primera etapa de limpieza se concentra de nuevo las muestras en el Turbo Vap, en las mismas condiciones. Se concentra hasta 1 mL, se trasvasa hasta otro tubo de ensayo previamente pesado, y se arrastra con 6 mL de diclorometano que también se introduce en el tubo. Se vuelve a pesar.

En el caso de que se analicen sedimentos, además hay que seguir un procedimiento para eliminar compuestos de azufre. Se adiciona a cada tubo de ensayo una punta de espátula de cobre activado, se agita el tubo y se deja reposar el menos una noche (unas 10 horas). Antes es necesario activar el cobre previamente, para ello se adiciona HCl (conc) hasta la mitad del tubo de ensayo que contiene la cantidad necesaria de cobre para el número de muestras a purificar. Se agita y se deja reposar al menos 2h. Posteriormente se retira el sobrenadante y se adiciona agua ultrapura hasta la mitad del tubo, se agita y se deja reposar 30 min, después del cual se retira el sobrenadante. El lavado con agua se repite 2 veces más. Finalmente, se añade acetona (hasta medio tubo) para secar el cobre, se agita y se retira después de 1 ó 2 min. Para terminar de secar el cobre se coloca el tubo bajo corriente de N₂.

A continuación se seca la muestra con sulfato de cobre y se eliminan impurezas con florisil.

Previamente es necesario activar tanto el florisil como el sulfato. Para ello se calientan en una mufla a 150°C al menos 12h, pero si es la primera activación del florisil, el calentamiento debe ser a 600°C durante 3h. Tanto para sedimentos como para tierra de diatomeas, cada columna se eluye, después de haber pasado la muestra por la columna, con 2 pipetas Pasteur de diclorometano. Las muestras eluidas se recogen en un tubo de ensayo. A continuación se concentran hasta 1 mL en corriente de N₂ y se cambia el disolvente a hexano adicionando unos 4 mL del mismo a cada tubo de ensayo. Se vuelve a concentrar la muestra en corriente de N₂. Finalmente, se pesa la muestra y se mide exactamente 1 mL de la misma, a la que se le añade 10 µL de la disolución de antraceno D10 20 mg/L, que es el volumen necesario para tener una concentración de 200 µg/L. Por último, se lleva a cabo el análisis por CG/MS.

El factor de cálculo (FC), mencionado anteriormente, se calcula de esta forma:

$$FC \left(\frac{g}{mL} \right) = \frac{F \text{ conc GPC} \cdot m \text{ sed. seco}(g)}{V_{TV}^{(3)}(mL)}$$

Siendo el factor de concentración de GPC:

$$F \text{ conc GPC} = \frac{5 \text{ mL (volumen introducido en GPC)}}{(vial \text{ lleno} - vial \text{ vacío})g} \cdot 0,662 \text{ (densidad hexano)}$$

3.3. Proceso de validación.

La validación de un método se suele realizar valorando los tres parámetros siguientes: linealidad, precisión y exactitud.

- Linealidad: en este proceso es necesario comprobar que en la calibración del equipo CG/MS, el ajuste de patrones del rango de concentración deseado, 5-100 ng/g, es lineal o cuadrático y que las curvas tienen que tener un coeficiente de regresión mínimo de 0,995. Para más información, consultar en Anexo II (CG/MS).
- Precisión: está relacionada con la dispersión del conjunto de valores obtenidos de mediciones repetidas de una magnitud. Cuanto menor es la dispersión mayor la precisión. Una medida común de la variabilidad es la desviación estándar de las mediciones y la precisión se puede estimar como una función de ella.

$$\%Error \text{ Exactitud} = \frac{|Valor \text{ real} - Valor \text{ obtenido}|}{Valor \text{ real}} \cdot 100$$

- Exactitud: se refiere a cuán cerca del valor real se encuentra el valor medido. Cuanto más cerca esté el valor medido del valor real mayor será la exactitud.

$$\% \text{ Error Precisión} = \frac{|Réplica \text{ 1} - Réplica \text{ 2}|}{Media} \cdot 100$$

En cuanto a la precisión se establece, como criterio del laboratorio de la CHE en sedimentos y para CG/MS, un límite máximo del 25% de desviación en cada pareja de valores de X media (%). Con lo que respecta a la exactitud, se consideran un límite superior de 125 e inferior de 75 (25% de desviación) con respecto del valor de 100 de X media (%). En total se han analizado 95 muestras.

3.3.1. Estudio de la precisión del método completo.

Estudio de la repetibilidad del método.

Como el proceso de preparación de muestra es muy largo, el número de muestras preparadas en un día es muy limitado. Las muestras elegidas son las RT_5(9), RT_5(10), RT_5(11), RT_5(12), que se realizaron el día 28/3/2011.

Tabla 14. Desviaciones estándar de cada uno de los compuestos de cuatro muestras de 5 ng/g.

RANGO BAJO: 5 ng/g			
Compuesto	Desv. estándar	Media (ng/g)	CV (%) $CV = \left(\frac{Desv. estándar}{Media} \right) \cdot 100$
1,3,5-TCB	6,22	12,22	50,90
1,2,3-TCB	5,67	13,20	42,98
1,2,4-TCB	5,59	13,65	41,00
Hexaclorobutadieno	5,55	13,54	41,00
Pentaclorobenceno	4,17	17,47	23,85
a-HCH	5,83	27,42	21,27
b-HCH	6,61	27,80	23,80
c-HCH	5,38	26,54	20,29
d-HCH	9,61	34,39	27,96
Hexaclorobenceno	3,84	18,20	21,10
Aldrín	4,23	23,08	18,31
Isodrín	6,32	26,15	24,19
o,p'-DDE	9,67	32,72	29,55
p,p'-DDE	11,85	36,14	32,80
Dieldrín	8,05	29,64	27,17
Endrín	18,53	45,52	40,71
p,p'-DDD y o,p'-DDT	46,80	87,87	53,26
p,p'-DDT	24,57	55,32	44,42
Naftaleno	5,00	20,17	24,83
Antraceno	4,93	25,57	19,29
Fluoranteno	13,20	38,28	34,48
Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno	54,88	99,66	55,07
Benzo(a)pireno	17,38	44,35	39,19
Indeno(1,2,3,c,d)pireno	27,50	57,97	47,44
Benzo(g,h,i)perileno	17,70	44,18	40,07

Como se puede comprobar en la tabla 14, las muestras no son repetitivas, ya que las desviaciones estándar son muy altas. Las medias no se acercan al valor real. El CV de todos los compuestos es alto. Los compuestos que se desvían más son benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno, p,p'-DDD y o,p'-DDT, indeno(1,2,3,c,d)pireno y 1,3,5-TCB. Los mejores resultados se dan en pentaclorobenceno, HCHs, dieldrín, aldrín, isodrín, pentaclorobenceno y hexaclorobenceno.

3.3.2. Estudio de la exactitud del método completo.

RECUPERACIONES EN TIERRA DE DIATOMEAS

El estudio de recuperaciones es importante para saber qué porcentaje de compuestos se pierde o se recupera durante el proceso. En total se han realizado 46 muestras en tierra de diatomeas. Se consideran buenos resultados las recuperaciones iguales o superiores al 70%. Las recuperaciones obtenidas en tierra de diatomeas son muy variables, en las siguientes tablas se especifican los rangos de recuperaciones obtenidos y su media para los tres rangos estudiados: rango bajo (Tabla 15 y 16), rango medio (Tabla 17 y 18) y rango alto (Tabla 19 y 20) para cada compuesto estudiado.

Tabla 15. Intervalo de recuperaciones y media del porcentaje de recuperaciones para 5 ng/g en tierra de diatomeas.

RANGO BAJO: 5 ng/g					
Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media	Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media
1,3,5-TCB	8,0-37,5	21,9	p,p'-DDE	55,6-117,8	82,9
1,2,3-TCB	13,5-47,5	25,6	Dieldrín	47,0-104,2	72,4
1,2,4-TCB	14,2-49,7	26,4	Endrín	55,7-136,1	88,7
Hexaclorobutadieno	6,9-37,5	23,0	p,p'-DDD y o,p'-DDT	88,3-110,9	97,5
Pentaclorobenceno	0-48,2	32,8	p,p'-DDT	91,8-162,4	125,6
a-HCH	32,2-84,7	52,9	Naftaleno	22,2-53,9	35,0
b-HCH	37,5-88,6	57,5	Antraceno	30,2-74,3	49,1
c-HCH	37,5-81,3	59,0	Fluoranteno	54,1-122,9	115,5
d-HCH	43,5-103,0	75,0	Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno	97,6-135,5	115,5
Hexaclorobenceno	6,9-37,5	23,0	Benzo(a)pireno	51,9-116,0	86,6
Aldrín	36,3-70,7	53,2	Indeno(1,2,3,c,d)pireno	68,1-187,1	120,3
Isodrín	41,7-79,7	58,4	Benzo(g,h,i)perileno	68,8-133,9	100,0
o,p'-DDE	52,2-102,4	76,4			

Concentración de 5 ng/g: Los únicos compuestos que siempre están por encima del 70% de recuperación son p,p'-DDD y o,p'-DDT; p,p'-DDT y benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno. Si sólo tenemos en cuenta la media, los compuestos por encima del 70% son los anteriormente mencionados y d-HCH.

Tabla 16. Intervalo de recuperaciones y media del porcentaje de recuperaciones para 10 ng/g en tierra de diatomeas.

RANGO BAJO: 10 ng/g					
Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media	Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media
1,3,5-TCB	22,9-43,5	35,5	p,p'-DDE	87,0-101,1	92,1
1,2,3-TCB	32,7-47,5	39,8	Dieldrín	76,5-89,3	82,0
1,2,4-TCB	34,6-41,5	42,7	Endrín	82,1-97,7	88,7
Hexaclorobutadieno	24,5-42,6	35,3	p,p'-DDD y o,p'-DDT	33,9-74,5	53,9
Pentaclorobenceno	42,2-57,1	51,1	p,p'-DDT	91,2-128,4	116,4
a-HCH	52,0-64,9	60,4	Naftaleno	29,1-44,1	37,1
b-HCH	54,4-65,5	60,0	Antraceno	43,9-55,8	49,4
c-HCH	57,7-77,8	65,6	Fluoranteno	66,0-80,0	70,9
d-HCH	76,1-87,5	80,4	Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno	60,5-127,1	91,9
Hexaclorobenceno	24,5-42,6	35,3	Benzo(a)pireno	55,2-73,2	63,6
Aldrín	60,1-71,8	66,1	Indeno(1,2,3,c,d)pireno	42,2-115,4	90,2
Isodrín	63,7-74,8	68,7	Benzo(g,h,i)perileno	77,0-98,1	88,3
o,p'-DDE	83,9-89,7	89,1			

Concentración de 10 ng/g: Los únicos compuestos que siempre están por encima del 70% de recuperación son d-HCH; o,p'-DDE; p,p'-DDE; dieldrín; endrín; p,p'-DDT y benzo(g,h,i)perileno. Si sólo tenemos en cuenta la media, los compuestos por encima del 70% son los anteriormente mencionados, fluoranteno, benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3,c,d)pireno y benzo(g,h,i)perileno.

Tabla 17. Intervalo de recuperaciones y media del porcentaje de recuperaciones para 20 ng/g en tierra de diatomeas.

RANGO MEDIO: 20 ng/g					
Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media	Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media
1,3,5-TCB	19,3-52,7	32,93	p,p'-DDE	82,6-105,4	91,4
1,2,3-TCB	23,4-56,2	35,4	Dieldrín	78,9-100,3	87,1
1,2,4-TCB	28,2-58,9	38,2	Endrín	96,2-136,2	111,5
Hexaclorobutadieno	22,8-56,8	37,9	p,p'-DDD y o,p'-DDT	50,1-121,2	73,9
Pentaclorobenceno	6,9-13,1	44,8	p,p'-DDT	73,4-109,6	99,4
a-HCH	47,8-81,8	58,4	Naftaleno	23,5-82,1	45,4
b-HCH	51,1-98,5	71,8	Antraceno	23,4-82,1	50,6
c-HCH	48,5-73,9	63,1	Fluoranteno	57,6-105,9	78,5
d-HCH	71,4-91,5	72,4	Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno	62,6-135,4	87,8
Hexaclorobenceno	39,1-71,9	49,5	Benzo(a)pireno	62,1-117,3	88,6
Aldrín	52,5-85,1	63,2	Indeno(1,2,3,c,d)pireno	73,0-77,4	75,2
Isodrín	57,4-88,6	68,4	Benzo(g,h,i)perileno	94,3-140,7	115,3
o,p'-DDE	77,9-98,0	87,4			

Concentración de 20 ng/g: Los compuestos que siempre están por encima del 70% de recuperación son: o,p'-DDE; p,p'-DDE; dieldrín; endrín; p,p'-DDT; indeno(1,2,3,c,d)pireno y benzo(g,h,i)perileno. Además, los compuestos que su media cumple estar por encima del 70% son los anteriormente mencionados; b-HCH; p,p'-DDD y o,p'-DDT; fluoranteno; Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno; y benzo(a)pireno.

Tabla 18. Intervalo de recuperaciones y media del porcentaje de recuperaciones para 50 ng/g en tierra de diatomeas.

RANGO MEDIO: 50 ng/g					
Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media	Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media
1,3,5-TCB	31,0-58,7	39,4	p,p'-DDE	67,2-101,8	84,1
1,2,3-TCB	25,2-60,2	41,1	Dieldrín	69,3-101,5	86,9
1,2,4-TCB	27,0-63,8	43,7	Endrín	80,1-115,9	89,6
Hexaclorobutadieno	24,6-60,2	40,3	p,p'-DDD y o,p'-DDT	69,8-104,6	88,8
Pentaclorobenceno	16,1-35,1	49,3	p,p'-DDT	41,0-102,6	64,4
a-HCH	43,9-74,8	57,1	Naftaleno	29,9-56,0	42,6
b-HCH	48,5-74,1	60,2	Antraceno	39,5-67,2	52,3
c-HCH	46,0-90,7	60,9	Fluoranteno	47,3-97,4	73,9
d-HCH	59,7-94,6	78,9	Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno	55,4-114,1	85,6
Hexaclorobenceno	40,0-73,9	53,5	Benzo(a)pireno	54,2-99,8	78,0
Aldrín	46,3-77,6	62,2	Indeno(1,2,3,c,d)pireno	56,9-89,4	94,1
Isodrín	49,9-80,0	64,3	Benzo(g,h,i)perileno	86,8-111,9	97,5
o,p'-DDE	65,7-100,1	80,6			

Concentración de 50 ng/g: Los compuestos que siempre están por encima del 70% de recuperación son: endrín y benzo(g,h,i)perileno. Además, los compuestos que su media cumple estar por encima del 70% son los anteriormente mencionados; o,p'-DDE; p,p'-DDE; dieldrín; endrín; p,p'-DDD y o,p'-DDT; fluoranteno; Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno; benzo(a)pireno; Indeno(1,2,3,c,d)pireno; Benzo(g,h,i)perileno.

Tabla 19. Intervalo de recuperaciones y media del porcentaje de recuperaciones para 70 ng/g en tierra de diatomeas.

RANGO ALTO: 70 ng/g					
Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media	Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media
1,3,5-TCB	4,6-41,0	21,0	p,p'-DDE	14,1-88,5	50,1
1,2,3-TCB	5,3-43,4	22,5	Dieldrín	13,0-89,2	50,3
1,2,4-TCB	5,7-46,1	23,9	Endrín	18,4-103,8	61,5
Hexaclorobutadieno	5,6-41,4	21,5	p,p'-DDD y o,p'-DDT	15,6-88,5	52,2
Pentaclorobenceno	7,3-55,8	28,8	p,p'-DDT	11,4-75,7	44,5
a-HCH	10,1-69,0	37,1	Naftaleno	8,3-53,5	28,7
b-HCH	11,7-78,9	44,3	Antraceno	9,6-77,0	41,6
c-HCH	9,5-60,5	33,5	Fluoranteno	13,7-118,4	62,3
d-HCH	12,1-79,4	44,6	Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno	18,6-105,4	60,3
Hexaclorobenceno	8,2-59,4	31,2	Benzo(a)pireno	15,7-96,0	54,1
Aldrín	10,9-72,1	40,6	Indeno(1,2,3,c,d)pireno	17,4-109,1	44,3
Isodrín	11,7-71,4	41,5	Benzo(g,h,i)perileno	18,1-94,5	54,3
o,p'-DDE	13,5-80,3	46,2			

Concentración de 70 ng/g: Ningún compuesto está siempre por encima del 70% de recuperación, ni su media.

Tabla 20. Intervalo de recuperaciones y media del porcentaje de recuperaciones para 100 ng/g en tierra de diatomeas.

RANGO ALTO: 100 ng/g					
Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media	Compuesto	Rango recuperaciones (%)	Media
1,3,5-TCB	27,9-54,7	40,0	p,p'-DDE	66,9-84,5	77,2
1,2,3-TCB	28,8-55,3	41,2	Dieldrín	66,4-85,8	76,3
1,2,4-TCB	30,4-58,4	43,6	Endrín	71,1-90,2	82,5
Hexaclorobutadieno	28,6-57,0	39,3	p,p'-DDD y o,p'-DDT	66,8-83,7	77,8
Pentaclorobenceno	32,8-70,7	51,3	p,p'-DDT	62,9-85,7	71,2
a-HCH	37,9-75,8	57,9	Naftaleno	25,2-53,1	41,9
b-HCH	38,9-74,1	63,5	Antraceno	31,5-68,7	54,9
c-HCH	50,6-80,0	59,4	Fluoranteno	46,8-101,5	74,1
d-HCH	59,2-84,0	71,3	Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno	57,3-97,0	77,6
Hexaclorobenceno	38,9-78,0	56,0	Benzo(a)pireno	56,9-100,9	76,6
Aldrín	43,1-80,1	61,8	Indeno(1,2,3,c,d)pireno	60,4-100,3	81,1
Isodrín	47,0-81,5	63,6	Benzo(g,h,i)perileno	75,3-97,0	86,8
o,p'-DDE	63,7-83,6	73,6			

Concentración de 100 ng/g: Los compuestos que siempre están por encima del 70% de recuperación son: endrín y benzo(g,h,i)perileno. Además, los compuestos que su media cumple estar por encima del 70% son los anteriormente mencionados; d-HCH; o,p'-DDE; p,p'-DDE, dieldrín; endrín; p,p'-DDD y o,p'-DDT; p,p'-DDT; fluoranteno; Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno; benzo(a)pireno; Indeno(1,2,3,c,d)pireno; y Benzo(g,h,i)perileno.

En general, salvo para el caso de 70 ng/g donde ningún compuesto cumple estar por encima del 70% de recuperación, cumplen repetidamente esta premisa en todo el rango los siguientes compuestos: o,p'-DDE; p,p'-DDE; o,p'-DDT; p,p'-DDT; dieldrín, endrín, y benzo(g,h,i)perileno. Además suelen estar por encima del 70% en su media

estos otros compuestos: fluoranteno; benzo(a)pireno; indeno(1,2,3,c,d)pireno; benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno;

EXACTITUD EN TIERRA DE DIATOMEAS

Debido a la gran cantidad de muestras analizadas, los resultados se muestran en rangos de desviación de la exactitud de cada compuesto en cuestión para cada rango de concentración: bajo (5-10 ng/g), medio (20-50 ng/g) y alto (70-100 ng/g). (Tabla 21, Tabla 22 y Tabla 23, respectivamente). Como en el caso de la precisión una desviación mayor al 25% implica que el resultado ya no es válido.

En cuanto al rango bajo (Tabla 21) se puede apreciar que ningún compuesto cumple estar por debajo del 25%. El peor resultado se da con benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno que llega hasta un error de 170,9%.

Los resultados del rango medio (Tabla 22) muestran que el compuesto que cumple estar por debajo del 25% de error es el p,p'-DDE (1,8-22,2%). Casi cumplen dieldrín(0,3-30,7%) y endrín (3,7-36,2%). El peor resultado, nuevamente, se da con benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno que llega hasta un error de 170,8%.

En el rango alto (Tabla 23) ningún compuesto cumple la regla. Los que casi lo hacen son: p,p'-DDE (11,5-31,8%), dieldrín (10,8-33,6%), endrín (0,1-28,5%), y benzo(g,h,i)perileno (5,5-24,7%). El error más grande vuelve a ser el de los compuestos benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno que llegan hasta un error del 110,7%.

Tabla 21. Rango de desviación de exactitud en muestras no reales en tierra de diatomeas en el rango bajo de concentración.

RANGO BAJO: 5 y 10 ng/g			
Compuesto	Rango desv. exactitud(%)	Compuesto	Rango desv. exactitud(%)
1,3,5-TCB	57,2-92,0	p,p'-DDE	0,7-44,4
1,2,3-TCB	52,5-86,5	Dieldrín	3,8-53,0
1,2,4-TCB	50,3-85,9	Endrín	2,3-46,6
Hexaclorobutadieno	57,4-93,1	p,p'-DDD y o,p'-DDT	0,2-90,6
Pentaclorobenceno	42,9-77,4	p,p'-DDT	6,2-64,4
a-HCH	15,3-67,8	Naftaleno	46,1-77,8
b-HCH	11,4-62,5	Antraceno	25,7-65,6
c-HCH	18,7-62,5	Fluoranteno	0,5-56,8
d-HCH	2,2-62,5	Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno	4,5-170,9
Hexaclorobenceno	37,6-75,2	Benzo(a)pireno	0,6-65,7
Aldrín	28,2-63,7	Indeno(1,2,3,c,d)pireno	2,4-87,1
Isodrín	20,3-58,3	Benzo(g,h,i)perileno	2,5-57,1
o,p'-DDE	2,4-47,8		

Tabla 22. Rango de desviación de exactitud en muestras no reales en tierra de diatomeas en el rango medio de concentración.

RANGO MEDIO: 20 y 50 ng/g			
Compuesto	Rango desv. exactitud(%)	Compuesto	Rango desv. exactitud(%)
1,3,5-TCB	41,3-80,7	p,p'-DDE	1,8-22,2
1,2,3-TCB	43,8-76,6	Dieldrín	0,3-30,7
1,2,4-TCB	41,1-73,0	Endrín	3,7-36,2
Hexaclorobutadieno	43,2-75,4	p,p'-DDD y o,p'-DDT	39,5-142,5
Pentaclorobenceno	29,9-67,9	p,p'-DDT	1,3-59,0
a-HCH	18,2- 56,1	Naftaleno	17,9-76,5
b-HCH	1,5-51,5	Antraceno	17,9-66,1
c-HCH	9,3-54,0	Fluoranteno	2,6-52,7
d-HCH	5,4-33,2	Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno	10,7-170,8
Hexaclorobenceno	28,3-60,9	Benzo(a)pireno	0,2-45,8
Aldrín	14,9-53,7	Indeno(1,2,3,c,d)pireno	10,6-55,0
Isodrín	11,4-42,6	Benzo(g,h,i)perileno	1,7-40,7
o,p'-DDE	0,1-34,7		

Tabla 23. Rango de desviación de exactitud en muestras no reales en tierra de diatomeas en el rango alto de concentración.

RANGO ALTO: 70 y 100 ng/g			
Compuesto	Rango desv. exactitud(%)	Compuesto	Rango desv. exactitud(%)
1,3,5-TCB	45,3-72,1	p,p'-DDE	11,5-31,8
1,2,3-TCB	44,7-71,2	Dieldrín	10,8-33,6
1,2,4-TCB	41,6-69,6	Endrín	0,1-28,9
Hexaclorobutadieno	43,0-71,4	p,p'-DDD y o,p'-DDT	33,1-77,1
Pentaclorobenceno	29,3-67,2	p,p'-DDT	14,3-37,1
a-HCH	24,2-62,1	Naftaleno	46,5-74,8
b-HCH	21,1-61,1	Antraceno	23,0-68,5
c-HCH	20,0-49,5	Fluoranteno	1,5-53,2
d-HCH	16,0-40,8	Benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno	14,5-110,7
Hexaclorobenceno	22,0-61,1	Benzo(a)pireno	4,0-43,1
Aldrín	19,9-56,9	Indeno(1,2,3,c,d)pireno	0,3-39,6
Isodrín	18,5-53,0	Benzo(g,h,i)perileno	5,5-24,7
o,p'-DDE	16,4-36,3		

EXACTITUD EN SEDIMENTOS

Los resultados obtenidos se comparan con los datos que nos han proporcionado las empresas SETOC y QUASIMEME para estos sedimentos de intercomparación. En estos sedimentos se han analizado PAHs ya que casi ninguno contenía otro tipo de compuestos, y los que sí los contenían estaban por debajo del límite de detección o los resultados no eran fiables por analizarse por un bajo número de laboratorios. Las gráficas que reflejan los resultados se encuentran en el ANEXO III. La tabla 24 es un resumen de todos los resultados.

Tabla 24. Resumen de los resultados de exactitud en sedimentos.

	Sedimento			Compuestos que cumplen	Compuestos que no cumplen
	Año	Periodo	Muestra		
SETOC	2007	1	2-2g	resto	Indeno(1,2,3,c,d)pireno
			2-5g	-	todos
			1 Dil 1/2	resto	Naftaleno, antraceno
	2010	1	1	-	todos
			2	-	todos
			3	-	todos
			4	-	todos
		2	1	Benzo(a)pireno	resto
			2	-	todos
			3	-	todos
			4	-	todos
Q.	Round 56		61	Casi cumplen benzo(b)+benzo(k)fl.	todos

Los resultados muestran que apenas algún compuesto en sedimentos cumple la premisa de no desviarse más de un 25%. Se puede decir que el tipo de matriz influye mucho en los resultados. Además la mayoría de estos sedimentos sólo contienen PAH's o bien algún compuesto más pero en bajas concentraciones y a veces ni se detectan.

Cabe decir que no se ha tenido tiempo para calcular el límite de cuantificación pero sería muy interesante hacerlo en un futuro.

4. CONCLUSIONES.

A continuación se presentan las conclusiones derivadas de este trabajo:

1. En cuanto al estudio de la presencia de contaminantes orgánicos en la Cuenca del Ebro se puede decir que en la Cuenca del Ebro existe una contaminación debida a compuestos orgánicos, especialmente por PAHs en Flix, el río Cinca y en el río Arga en Puente La Reina, pero los valores de concentración han disminuido conforme pasan los años, al igual que ocurre con HCB, nonilfenoles y DDT. El punto que parece más afectado es Arga/Pte. La Reina. En él, aparecieron concentraciones muy altas de PAHs, nonilfenoles y butilestaños.
2. Después de un seguimiento de ciertos compuestos en estaciones determinadas se concluye que los DDTs no cumplen el principio de mejora continua en la estación SP-9 Ebro/Tortosa ya que su concentración aumenta continuamente hasta 2008. Los HCB sí cumplen en las dos estaciones comparadas, SP-1 Jabarrella y SP-3 Ebro/Ascó. En cuanto a los PAHs, se cumple el principio salvo en el año 2007 que hay un repunte en la concentración pero la suma mínima de PAHs sí cumple todos los años en la estación SP-6 Arga/Pte. La Reina. En cuanto los nonilfenoles en las dos estaciones, SP-8 Vitoria y SP-18 Salvatierra, hay un gran despunte en el año 2006 con concentraciones de 25800 y 7400 ng/g, respectivamente. También ocurre un aumento excesivo en la concentración de butilestaños, 25841 ng/g, en la estación SP-6 Arga/Pte. La Reina en 2006. En este año pudo haber una contaminación puntual de nonilfenoles y butilestaños que posteriormente disminuyó en 2007.
3. En cuanto a la validación del método de análisis de compuestos orgánicos en sedimentos cabe decir que el método no es repetitivo, y aunque faltaría evaluar la reproducibilidad, se puede decir que no es preciso. Si se evalúa la exactitud, los resultados no son mejores, desviándose mucho de los valores de referencia en casi todos los compuestos con errores superiores al 25% permitido por el laboratorio de la CHE. Además, los resultados parece que dependan de las propiedades intrínsecas del sedimento que se analice. Destacan algunos PAHs en sedimentos que son válidos en algunas ocasiones en cuanto a exactitud: benzo(a)pireno, benzo(g,h,i)perileno, fluoranteno y benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno. En cambio en tierra de diatomeas los peores resultados en exactitud se dan con estos dos últimos compuestos. En el rango bajo ningún compuesto cumple, en cambio en el rango medio y alto siempre cumple el compuesto p,p'-DDE. Las mejores recuperaciones se obtienen con los derivados de DDT y drines. En cuanto a la precisión los mejores resultados se dan en drines, HCHs, hexa y pentaclorobenceno.

En un futuro se debería trabajar en reducir el tiempo de preparación de muestra y hacerlo más eficiente, como por ejemplo evitar tantas concentraciones o bien trabajar desde el principio con el disolvente final. Seguramente si se reducen de algún modo las etapas, mejorarán los resultados de validación, aumentando así las recuperaciones, la precisión y la exactitud. Además se debería calcular el límite de cuantificación del método completo.

5. BIBLIOGRAFÍA.

1. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Diario Oficial de las Comunidades Europeas L327/1.
2. Fernández, M.A. , Alonso, C., M^a.J. González, M^a.J. , L. M. Hernández, L. M. Occurrence of Organochlorine Insecticides, PCBs and PCB Congeners in Waters and Sediments of the Ebro River (Spain). Chemosphere (1998) Vol. 38 (1) 33-43.
3. EPA Method 3620B, Florisil Clean-up. Revision 2, December 1996.
4. EPA Method 3545. Pressurized Fluid Extraction (PFE). December 1996.
5. EPA Method 508. Determination of chlorinated pesticides in water by gas chromatography with an electron capture detector. Revisión 3.1. J.W. Munch ,1995.
6. EPA Method 3640A. Gel-Permeation Cleanup. September 1994.
7. EPA Method 8081, Organochlorine pesticides by gas chromatography. Revisión 2, Noviembre 2000.
8. www.chebro.es. Informes anuales de la Red de Control de Sustancias Peligrosas. Agua, sedimentos y biota. Confederación Hidrográfica del Ebro (2005, 2006, 2007, 2008, 2009).
9. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes del Ministerio de Medio ambiente y Medio Rural y Marino (<http://www.prtr-es.es/>)
10. Fichas FISQ del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo: <http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnnextoid=4458908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>
11. Terrado, M., Barceló, D., Tauler, R. Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems. Talanta 70 (2006)691-704.
12. Directiva 2006/11/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de febrero de 2006 relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad.
13. Decisión 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de noviembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas y por la que se modifica la Decisión 2000/60/CE.

